



(51) Internationale Patentklassifikation 5 :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/09927
C11D 3/12, 11/02		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Juli 1991 (11.07.91)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/02213	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1990 (17.12.90)	
(30) Prioritätsdaten: P 39 43 019.7 27. Dezember 1989 (27.12.89) DE	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent).
(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).	
(72) Erfinder: SEITER, Wolfgang ; Lorbeerweg 7, D-4040 Neuß 21 (DE). JUNG, Dieter ; Am Eichelkamp 199, D-4010 Hilden (US).	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: GRANULAR, BRIGHTENING DETERGENT ADDITIVE AND PROCESS FOR MANUFACTURING IT

(54) Bezeichnung: GRANULARES, AVIVIEREND WIRKENDES WASCHMITTELADDITIV UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract

A granular material containing (A) 20 to 45 wt. % of a laminar silicate, (B) 15 to 50 wt. % of a fine crystalline, synthetic zeolite, (C) 0 to 15 wt. % of water-soluble salts from the class of sulphates, carbonates and phosphates of sodium or potassium, (D) 0 to 8 wt. % of the sodium salt of a homopolymeric or copolymeric (meth)acrylic acid, (E) 0 to 2 wt. % of cellulose ethers and (F) 0 to 20 wt. % of nonionic tensides from the class of the polyglycolethers is useful as a brightening detergent additive. The difference consists of water. The (A) and (C) contents are expressed on the dry basis. The sum of constituents (D) and (E) is equal to 1 to 8 wt. %.

(57) Zusammenfassung

Als avivierend wirkendes Waschmitteladditiv eignet sich ein Granulat mit einem Gehalt an (A) 20 bis 45 Gew.- % Schichtsilikat, (B) 15 bis 50 Gew.- % feinkristallinem, synthetischem Zeolith, (C) 0 bis 15 Gew.- % an wasserlöslichen Salzen aus der Klasse der Sulfate, Carbonate und Phosphate des Natriums oder Kaliums, (D) 0 bis 8 Gew.- % des Natriumsalzes einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure, (E) 0 bis 2 Gew.- % an Celluloseethern und (F) 0 bis 20 Gew.- % an nichtionischen Tensiden aus der Klasse der Polyglykolether. Die Differenz bis 100 % entfällt auf Wasser. Die Anteile von (A) und (C) beziehen sich auf wasserfreie Substanz. Die Summe der Bestandteile (D) und (E) beträgt 1 bis 8 Gew.- %.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

"Granulares, avivierend wirkendes Waschmitteladditiv und Verfahren zu seiner Herstellung"

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung eines granularen Waschmitteladditivs, das aufgrund seines hohen Anteils an Schichtsilikaten günstige avivierende, d.h. textilweichmachende Eigenschaften aufweist. Aufgrund seines Gehaltes an Inhaltsstoffen mit Buildereigenschaften besitzt es außerdem waschwirksame Eigenschaften. Waschmitteladditive der genannten Art werden mit Vorteil granularen Waschmitteln zugemischt, um deren Eigenschaften zu modifizieren und zu verbessern. Die erfindungsgemäßen Mittel bestehen aus leichtlöslichen Granulaten, die gegen Abrieb und Zerbrechen sehr beständig sind und sich daher sehr gut zur Weiterverarbeitung an Wasch- und Reinigungsmittelgemischen eignen. Sie besitzen ein ausgeprägtes Adsorptionsvermögen für flüssige bis pastöse Waschmittelbestandteile, die sich auf diese Weise problemlos in Waschmittelgranulate einbringen lassen, ohne deren Rieselfähigkeit zu beeinträchtigen.

Allgemeine Hinweise auf Schichtsilikat-Agglomerate finden sich in DE-A 24 39 541 (US 3 966 629), doch ist diesem Dokument keine spezielle Lehre zur Herstellung von Granulaten der nachfolgend beschriebenen Zusammensetzung zu entnehmen.

...

- 2 -

Aus DE-A 35 41 410 (US 4 582 615, US 4 609 473) sind textilweichmachende Agglomerate aus Bentonit und Natriumsulfat bekannt, enthaltend 1 Gewichtsteil Natriumsulfat auf 3 bis 5 Gewichtsteile Bentonit. Das Natriumsulfat agiert in diesen Mitteln als Granulierhilfsmittel. Sein vergleichsweise hoher Anteil stellt einen erheblichen Nachteil dar, da es keine waschenden und reinigenden Eigenschaften aufweist und den Salzgehalt im Abwasser erhöht. Die Herstellung der Mittel erfolgt durch Granulieren der Bestandteile unter gleichzeitigem Aufsprühen von Wasser, woran sich ein Trocknen der feuchten Granulate mittels heißer Luft, beispielsweise in einem Wirbelschicht-Trockner (fluid bed dryer) anschließt.

Aus EP-A 279 040 sind Waschmittelbuilder bekannt, die 50 bis 80 Gew.-% feinkristallinen Zeolith, 5 bis 25 Gew.-% Bentonit und 0,5 bis 5 Gew.-% Celluloseether als Bindemittel enthalten. Zusätzlich können bis 5 Gew.-% Natriumsulfat, bis 1 Gew.-% Alkali und bis 5 Gew.-% nichtionische Tenside anwesend sein. Die Mittel werden durch Sprühtrocknung einer wässrigen Aufschämmung hergestellt. Über eine Avivagewirkung der Mittel wird nichts gesagt. Sie kann, falls überhaupt vorhanden, nur sehr gering sein, da der Bentonit-Anteil in der Praxis (Beispiele) mit maximal 8 Gew.-% vergleichsweise gering ist und spezielle Schichtsilikate mit Avivagewirkung nicht offenbart sind.

Durch die vorliegende Erfindung wird die Aufgabe gelöst, ein Mittel bereitzustellen, das sich sowohl durch gute avivierende Wirkung als auch durch günstige Korneigenschaften auszeichnet.

Gegenstand der Erfindung ist ein avivierend wirkendes, granulares Waschmitteladditiv, enthaltend

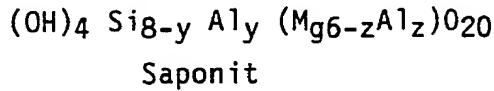
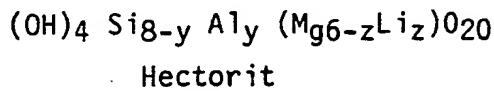
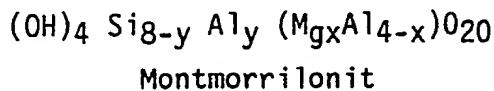
...

- 3 -

- (A) 20 bis 45 Gew.-% eines Schichtsilikates,
- (B) 15 bis 50 Gew.-% feinkristallinen, synthetischen Zeolith
(Anteil auf wasserfreie Substanz bezogen),
- (C) 0 bis 15 Gew.-% an wasserlöslichen Salzen aus der Klasse der
Sulfate, Carbonate und Phosphate des Natriums oder Kaliums
(Anteile auf wasserfreie Substanz bezogen),
- (D) 0 bis 8 Gew.-% des Natriumsalzes einer homopolymeren bzw.
copolymeren (Meth-)Acrylsäure,
- (E) 0 bis 2 Gew.-% an Celluloseethern,
- (F) 0 bis 20 Gew.-% an nichtionischen Tensiden aus der Klasse
Polyglykolether,

Rest Wasser
mit der Maßgabe, daß die Summe der Bestandteile (D) und (E) 1 bis
8 Gew.-% beträgt.

Geeignete Schichtsilikate (Bestandteil A), die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln



mit $x = 0$ bis 4, $y = 0$ bis 2, $z = 0$ bis 6.

Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß vorstehenden Formeln geringe Mengen Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali und Erdalkali-Ionen, insbesondere Na^+ und Ca^{++} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellungszustand bzw. von

...

- 4 -

der Art der Bearbeitung abhängig. Die Teilchengröße liegt im Bereich von 0,05 bis 25 μm , meist unter 10 μm . Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die, beispielsweise aufgrund einer Alkalibehandlung, weitgehend frei von stark färbenden Eisenionen sowie von Calciumionen sind.

Der Gehalt der Mittel an Schichtsilikaten beträgt 20 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-% und insbesondere 25 bis 40 Gew.-%.

Der Bestandteil (B), der in Anteilen von 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-% anwesend ist, besteht aus synthetischem, gebundenem Wasser enthaltendem Natriumalumosilikat vom Zeolith A-Typ. Geeignete Zeolithe weisen keine Teilchen mit einer Größe über 30 μm auf und bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 μm . Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g.

Der fakultative Bestandteil (C) besteht beispielsweise aus den Sulfaten, Carbonaten und Phosphaten des Natriums und/oder Kaliums. Vorzugsweise sind die Mittel jedoch frei von Phosphaten. Unter den Salzen der Gruppe (C) ist Natriumsulfat bevorzugt, das als wasserfreies Salz eingesetzt wird. Dies schließt ein, daß ein Teil der in den Granulaten enthaltenen Feuchtigkeit als Hydratwasser an diese genannten Salze gebunden sein kann.

Die genannten Salze, insbesondere das Natriumsulfat, können die Granulierbarkeit der Ausgangsgemische und das Dispergier- und Lösungsverhalten der Granulate im Waschwasser verbessern. Vorzugsweise beträgt ihr Gehalt 0 bis 14,5 Gew.-%.

...

- 5 -

Der Bestandteil (D) besteht aus einer homopolymeren und/oder copolymeren Carbonsäure in Form des Natriumsalzes. Geeignete Homopolymeren sind insbesondere Polyacrylsäure sowie gegebenenfalls Polymethacrylsäure und deren Gemische. Geeignete Copolymeren sind solche der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551 B1 beschrieben sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 40 bis 90 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und 60 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymeren, in denen 45 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 55 bis 15 Gew.-% Maleinsäure anwesend sind. Das Molekulargewicht der Homopolymeren beträgt im allgemeinen 1 000 bis 150 000, vorzugsweise 1 500 bis 100 000. Mit steigendem Anteil an Polysäure bzw. deren Salzen nimmt die Beständigkeit der Körner gegen Abrieb zu. Bei einem Anteil ab 1,5 Gew.-% wird bereits eine für viele Fälle hinreichende Abriebfestigkeit erzielt. Optimale Abriebegenschaften weisen Gemische mit 2 bis 5 Gew.-% an Natriumsalz der Polysäure auf.

Die Problematik der genannten Polymeren bzw. Copolymeren besteht lediglich in ihrer begrenzten biologischen Abbaufähigkeit. Dessen ungeachtet werden sie vollständig aus dem Abwasser durch Sedimentation entfernt, so daß sie keine Belastung des Oberflächenwassers und Grundwassers verursachen. Sofern jedoch eine vollständige biologische Abbaubarkeit aller organischen Inhaltsstoffe zu Kohlendioxid und Wasser angestrebt wird, kann die Komponente (D) auch durch Celluloseether (Bestandteil E) ersetzt werden.

Beispiele für geeignete Celluloseether sind Carboxymethylcellulose (CMC) in Form des Natriumsalzes, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Mischether, beispielsweise Methyl-hydroxyalkylcellulose

...

- 6 -

mit C₁ - C₃-Alkylresten. Bevorzugt sind Carboxymethylcellulose und deren Gemische mit Methylcellulose bzw. Methyl-hydroxyethylcellulose. Der Anteil der Celluloseether beträgt 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1,5 Gew.-%.

Die Bestandteile (D) und (E) können einzeln oder im Gemisch in den Mitteln vorliegen. Der Gehalt der Mittel an den Komponenten (D) und (E) soll mindestens 1 und höchstens 8 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 7 Gew.-% betragen.

Der Wassergehalt der Granulate schließt definitionsgemäß das Wasser ein, das an den Zeolith gebunden (18 bis 22 Gew.-%, bezogen auf Zeolith), sowie vom Schichtsilikat adsorbiert ist, ferner das Hydratwasser der Salze. Üblicherweise liegt er bei 10 bis 25 Gew.-%, insbesondere bei 12 bis 20 Gew.-%.

Als fakultativen Bestandteil können die Mittel in geringer Menge Verbindungen enthalten, welche bei der Herstellung und Verarbeitung der synthetischen Zeolithe zugesetzt werden können, um die Stabilität der wässrigen Zeolith-Dispersionen (master batch) zu erhöhen. Derartige Zusätze, die mit dem Zeolith in die Mittel eingebracht werden können, sind im vorstehend zitierten Dokument DE 25 27 388 beschrieben. Es kann sich dabei um nichtionische, Polyglykolethergruppen aufweisende Tenside, beispielsweise primäre, mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid umgesetzte Alkohole mit 12 bis 18 C-Atomen handeln. Der über derartige Zeolith-Dispersionen in das Mittel eingebrachte Anteil an Stabilisatoren kann, je nach Anteil des Zeoliths, beispielsweise 0,05 bis 2 Gew.-% betragen. Notwendig für die gewünschten Eigenschaften der Granulate ist dieser Bestandteil jedoch nicht.

...

- 7 -

Weitere fakultative Bestandteile sind Farbstoffe bzw. Farbpigmente, die den Mitteln bei der Granulation in Anteilen von beispielsweise 0,01 bis 1 Gew.-% zugesetzt werden können, um eine mögliche graue oder bräunliche Eigenfarbe der Schichtsilikate zu überdecken. Nach dem Zumischen der Granulate zu einem granularen Waschmittel verleihen sie diesem ein optisch ansprechendes, farblich gesprenkeltes Aussehen. In gleicher Weise lassen sich auch Weißpigmente und optische Aufheller einsetzen, wenn ein weißes Granulat und ein einheitliches weißes Mischprodukt gewünscht wird.

Besonders geeignet sind solche Farbstoffe, die im nachfolgenden Waschprozeß abgebaut werden, so daß es nicht zu einem unerwünschten Anfärben der Textilien kommt. Beispiele hierfür sind z.B. die Farbstoffe Duasynsäureblau(R) und Duasynsäuregrün(R).

Schließlich lassen sich die Granulate aufgrund ihrer guten Saugfähigkeit dazu verwenden, um flüssige bzw. pastöse Waschmittelbestandteile zu adsorbieren und ohne Einbuße an Rieselfähigkeit in Waschmittelgranulate einzuarbeiten. Beispiele hierfür sind Duftstoffe, schaumdämpfende Stoffe, Fettsäurealkanolamide (die einen zusätzlichen Avivageeffekt bzw. eine Waschkraftverstärkung bewirken können) und insbesondere nichtionische Tenside vom Typ der Polyglykoletherderivate. Hinsichtlich der Art und der aufzubringenden Mengen an derartigen Zusatzstoffen wird auf die Patentanmeldung P 3936405.4 (D 8720) vom 02.11.1989 verwiesen, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Der Anteil an nichtionischen Tensiden, bezogen auf das Adsorbat, kann bis 20 Gew.-% betragen. Anstelle der nichtionischen Tenside oder zusammen mit diesen können auch ölartige Zusatzstoffe, wie Parfüms oder

...

- 8 -

schaumdämpfende Stoffe aus der Klasse der Paraffine, Mikroparaffine, langkettige Bisacyldiamine und Silikone sowie deren Gemische an den Körnern adsorbiert werden.

Die Herstellung kann in üblicherweise, beispielsweise durch Granulierung, kontinuierlich oder im Chargenbetrieb erfolgen unter Verwendung üblicher Misch- und Granuliervorrichtungen, wie Granulierteller, Granuliertrommeln und Mischgranulatoren. Bevorzugt ist die Verwendung von Mischern bzw. Mischgranulatoren mit rotierenden Misch- und Förderwerkzeugen, die durch eine hohe Mischleistung in Bezug auf das trockene Vorgemisch sowie einen hohen Energie-Eintrag in das feuchte Granuliergemisch die Einhaltung kurzer Verweilzeiten ermöglichen und die Bildung stabiler, homogener Granulate begünstigen. Die Granulierung wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man eine wäßrige Lösung der Komponenten (D) und/oder (E) auf das in Bewegung gehaltene Gemisch der festen, pulverförmigen oder granularen Komponenten (A), (B) und (C) aufsprüht bzw. in dünner Schicht auf die Innenwandung des Granulators aufbringt. An die Granulierung kann, soweit erforderlich, noch ein Trocknungsprozeß aufgeschlossen werden.

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Mittel jedoch durch Sprühtrocknen eines wäßrigen, pastenförmigen Ansatzes (Slurry) der Bestandteile mittels erhitzter Gase (Verbrennungsgase) in üblichen Trockentürmen. Da die als Trockengas vielfach verwendete Verbrennungsluft vergleichsweise hohe Anteile an Kohlendioxid enthält, kann es vorteilhaft sein, wenn man dem Slurry vor dem Versprühen

...

- 9 -

geringe Mengen an Natriumhydroxid zusetzt, um einer pH-Erniedrigung durch einen entsprechenden Alkaliüberschuß zu begegnen. Die empfohlenen Anteile an NaOH liegen meist zwischen 0,1 bis 1 Gew.-%.

Im allgemeinen beträgt der Gehalt des wäßrigen Ansatzes an wasserfreien Inhaltsstoffen 45 bis 60 Gew.-%. Seine Temperatur beträgt zweckmäßigerweise 50 bis 100 °C und seine Viskosität bis 25 000 mPa·s, meist 10 000 bis 15 000 mPa·s. Der Zerstäubungsdruck liegt meist bei 20 bis 120 bar, vorzugsweise 30 bis 80 bar. Das Trocknungsgas, das im allgemeinen durch Verbrennen von Heizgas oder Heizöl erhalten wird, wird vorzugsweise im Gegenstrom geführt. Bei Verwendung von Trockentürmen, in welche der wäßrige Ansatz im oberen Teil über mehrere Hochdruckdüsen eingesprührt wird, beträgt die Eingangstemperatur, gemessen im Ringkanal (d.h. unmittelbar vor Eintritt in den unteren Teil des Turmes) 150 bis 280 °C, vorzugsweise 170 bis 250 °C. Das den Turm verlassende, mit Feuchtigkeit beladene Abgas weist üblicherweise eine Temperatur von 50 bis 130 °C, vorzugsweise 60 bis 115 °C auf.

Schichtsilikate haben bekanntlich die Eigenschaft, daß sie in Wasser stark quellen und die Viskosität des Slurries wesentlich erhöhen. Um die Pump- und Sprühfähigkeit zu verbessern, muß daher bei höheren Anteilen an Schichtsilikaten, beispielsweise solchen von 30 und mehr Gewichtsprozent im fertigen Mittel, der Wassergehalt des Slurries erhöht werden, was zu einem erhöhten Bedarf an Wärmeenergie beim Trocknungsprozeß führt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung, mit dem das geschilderte Problem gelöst werden kann, besteht darin, daß man einen wäßrigen Ansatz (Slurry), der die Bestandteile (B) bis (F) sowie fakultativ

...

- 10 -

einen Teil des Bestandteils (A) in gelöster bzw. dispergierter Form enthält, mittels Düsen unter Druck in einen Trockenraum versprüht und den Bestandteil (A), soweit er nicht bereits im wässrigen Ansatz vorhanden ist, in Teilchenform mittels Luft in den Sprühkegel einbläst. Unter "Teilchenform" wird eine Partikelgröße verstanden, wie sie vorstehend bei der Beschreibung der Schichtsilikate angegeben ist.

Der Anteil des Schichtsilikates (A), der durch Einstäuben mittels Luft verarbeitet wird, richtet sich nach der Viskosität und dem Wassergehalt des wässrigen Ansatzes. Bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der ein möglichst hoher Anteil, d.h. mindestens 50 % und insbesondere mindestens 75 bis 100 %, des Bestandteils (A) in Teilchenform mittels Luft eingeblasen wird.

Man kann das erfindungsgemäße Verfahren entweder so ausführen, daß man die zum Trocknen des versprühten wässrigen Ansatzes benutzten erhitzten Gase in gleicher Richtung (Gleichstrom) oder entgegengesetzt zum versprühten wässrigen Ansatz (Gegenstrom) führt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man im Gegenstrom arbeitet. Man erhält Pulver, die hinsichtlich ihrer Rieseleigenschaften und eines möglich geringen Anteils an staubfeinen Produkten besonders wertvolle Eigenschaften haben, wenn man die Strömungsgeschwindigkeiten des versprühten wässrigen Ansatzes und des eingeblasenen Schichtsilikates so einstellt, daß sich die Strömungsgeschwindigkeiten um nicht mehr als 50 % voneinander unterscheiden, wobei es zweckmäßig ist, daß sie sich nicht mehr als um 30 % unterscheiden und insbesondere gleich sind.

Die auf diese Weise hergestellten Granulate zeichnen sich durch

...

- 11 -

eine sehr gute Redispergierbarkeit in der wässrigen Waschflotte aus. Hinsichtlich ihrer avivierenden Wirkung sind sie mit auf andere Weise hergestellten Mitteln der gleichen Art weitgehend identisch.

Die mittlere Korngröße des durch Sprühtrocknung hergestellten Mittels beträgt üblicherweise 0,2 bis 1,2 mm. Vorzugsweise weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Körner eine Größe von 0,2 bis 2,0 mm auf, wobei der Anteil der Körner zwischen 0,1 und 0,05 mm nicht mehr als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% und der Anteil der Körner oberhalb 2 mm nicht mehr als 15 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt. Größere Anteile an Feinkorn begünstigen die Staubbildung beim Mischen mit anderen Pulverkomponenten und sollten daher vermieden werden. Größere Anteile an Grobkorn bedingen ein geringeres Schüttgewicht und lassen das Produkt visuell uneinheitlich erscheinen, sind im übrigen aber nicht nachteilig.

Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Mittel beträgt bei Anwesenheit von Natriumsulfat 400 bis 700 g/l, meist 450 bis 650 g/l und bei Abwesenheit von Natriumsulfat 400 bis 650 g/l, meist 450 bis 600 g/l. Das Mittel besteht im wesentlichen aus abgerundeten Körnern, die ein sehr gutes Rieselverhalten aufweisen. Dieses sehr gute Rieselverhalten ist auch dann noch vorhanden, wenn die Körner mit größeren Anteilen an flüssigen bzw. halbflüssigen oder festen nichtionischen Tensiden imprägniert worden sind. Der Anteile dieser adsorbierten Bestandteile kann 5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Adsorbat, betragen.

...

- 12 -

Beispiele

Die in den folgenden Beispielen verwendeten Rohstoffe wiesen folgende Charakteristika auf:

- (A1) Schichtsilikat "Dis-Thix-Extra" der Firma Schwegmann (DE),
- (A2) Schichtsilikat, Produkt "Laundrosil DG-A" der Firma Süd-Chemie (DE), windgesichtet, mit Sodalösung behandelt und im wesentlichen frei von Erdalkaliionen (Teilchengröße der Schichtsilikate 99 Gew.-% unter 25 μm),
- (B) Zeolith NaA, Calciumbindevermögen 165 mg CaO/g, mittlere Korngröße 3 μm (keine Anteile über 20 μm). Ausgangsmaterial war eine ca. 50 Gew.-% Wasser enthaltende und mit dem nicht-ionischen Tensid stabilisierte Suspension. In den Beispielen ist der Zeolith wasserfrei gerechnet, d.h. der auf den Zeolith entfallende Wassergehalt (ca. 20 % bezogen auf Zeolith) ist unter "Wasser" aufgeführt.
- (D) Copolymeres Salz, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, MG 70 000, Na-Salz, Produkt Sokalan(R) CP5 der Firma BASF (DE),
- (E) 3 Gewichtsteile Carboxymethylcellulose, Na-Salz und 1 Gewichtsteil Methylhydroxethylcellulose (Anteil Hydroxyethylgruppen 0,8 Gew.-%, Methylgruppen 18 Gew.-%).

TA5 bedeutet ein mit 5 Mol Ethylenglykol umgesetzter Talgalkohol, eingesetzt als Dispersionsstabilisator für die 50 Gew.-% enthaltende Zeolithdispersion. Als optischer Aufheller wurde ein Dianilino-dimorpholino-Derivat der Bis-(triazinyl)-stilbendisulfonsäure (Na-Salz) eingesetzt.

...

- 13 -

	1	2	3	4
Schichtsilikat (A1)	44,5	28,2	-	-
Schichtsilikat (A2)	-	-	41,7	40,0
Zeolith (B)	27,0	47,0	20,8	25,0
Natriumsulfat (C)	-	-	13,0	10,5
copol. Salz (D)	7,0	7,0	5,2	2,0
Celluloseether (E)	-	-	-	2,0
NaOH	0,2	0,3	0,4	0,3
TA5	0,9	1,5	0,8	0,9
opt. Aufheller	0,1	0,1	0,2	0,2
<u>Wasser</u>	<u>20,3</u>	<u>15,9</u>	<u>17,9</u>	<u>19,1</u>

Die Viskosität einer 50 Gew.-% Wasser enthaltenden Aufschlämmung (Slurry) betrug, jeweils bei 80 °C gemessen, im

1. Beispiel 35 000 mPa·s

2. Beispiel 2 000 mPa·s

Die Rezeptur gemäß Beispiel 1 war daher nur schwierig, d.h. nur unter Anwendung von Rührwerken mit hohem Drehmoment und hoher Sprühdrücke versprühbar. Die Rezeptur gemäß Beispiel 2 ließ sich jedoch ohne besonderen technischen Aufwand sprühtrocknen. Es wurde daher wie folgt vorgegangen:

Bei Beispiel 2 wurde ein Slurry versprührt, der sämtliche Bestandteile in einer 45 Gew.-% Wasser enthaltenden Aufschlämmung enthielt. In Beispiel 1 wurde ein Slurry versprührt, der 20 Gew.-% der insgesamt im Mittel enthaltenen 44,5 Gew.-% enthielt. Der Anteil von 24,5 Gew.-% wurde mittels Luft in den Bereich der Sprühdüsen des Trockenturmes eingeblasen. Im Falle der Rezepturen gemäß Beispiel 3 und 4 wurde das gesamte Schichtsilikat eingeblasen.

Die im Gegenstrom geführten Trocknungsgase wiesen eine Eingangstemperatur von 195 °C auf. Die Temperatur im Bereich des Turmaus-

...

- 14 -

tritts vor den Staubfiltern betrug 88 °C. Der Zerstäubungsdruck betrug 40 bar.

Die erhaltenen Sprühprodukte waren einwandfrei rieselfähig bei einer mittleren Korngröße von 0,45 mm, einem Staubanteil (unter 0,05 mm) von weniger als 0,1 Gew.-%. Kornanteile von über 2 mm waren nicht vorhanden. Das Schüttgewicht betrug 450 bis 520 g/l. Sämtliche Sprühprodukte konnten in einer Sprühmischapparatur mit 5 bis 10 Gew.-% (bezogen auf das Endprodukt) an flüssigen nichtionischen Tensiden (Cocosfettalkohol + 5EO, C₁₂₋₁₄-Oxoalkohol + 7 EO) beaufschlagt werden, wobei das Schüttgewicht auf 530 bis 560 g/l anstieg. Das Rieselverhalten der so erhaltenen Adsorbate war gegenüber den eingesetzten Granulaten unverändert gut.

Die Granulate wurden mit einem körnigen Waschmittel zu einem Mittel folgender Zusammensetzung vermischt (in Gew.-%):

7,2 % Natriumdodecylbenzolsulfonat
4,8 % C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 7EO
1,5 % Talgseife (Na-Salz)
15,5 % Zolith (wasserfrei)
7,0 % Natriumcarbonat
2,5 % Hydroxyethandiphosphonat (Na-Salz)
2,2 % Copolymer entsprechend (D)
1,3 % Na-Carboxymethylcellulose
2,5 % Natriumsilikat (1 : 3,3)
0,3 % optische Aufheller
15,5 % Natriumperborat-monohydrat
2,6 % Tetraacetyethylendiamin
1,5 % Enzymgranulat (Enzymanteil 0,7 %)
0,1 % Duftstoff
25,0 % Granulat gemäß Beispiel 1 - 4
Rest Wasser

...

- 15 -

Die an 1. bis 10. Stelle aufgeführten Bestandteile sowie das Wasser (an Zeolith gebunden, Kristallwasser, Produktfeuchte) lagen als sprühgetrocknete Granulate vor. Die übrigen Bestandteile bestanden jeweils aus getrennt hergestellten Granulaten. Der Duftstoff war an dem Perborat adsorbiert.

Mit den Mitteln wurden Baumwolltextilien bei einer Waschmittelkonzentration von 9 g/l bei 60 °C gewaschen. Das Trocknen erfolgte freihängend. Die Vergleichsproben wurden mit einem Waschmittel in Haushaltswaschmaschinen gewaschen, in denen das erfindungsgemäße Granulat durch Natriumsulfat ersetzt worden war. Gegenüber den Vergleichsproben wiesen die Textilien, die mit dem erfindungsgemäßen Mittel gewaschen worden waren, einen wesentlich weicheren Griff auf, wobei die Avivagewirkung von den Testpersonen bei Verwendung der Granulate gemäß Beispiel 1, 3 und 4 als "gut" und gemäß Beispiel 2 als "befriedigend" beurteilt wurde.

Bei Verwendung von Weichwasser (8 °dH entsprechend 80 mg CaO/l) war die Reinigungswirkung der erfindungsgemäßen Mittel und der Vergleichsproben (mit Natriumsulfat) annähernd gleich. Bei einer Erniedrigung der Waschmittelkonzentration auf 6 g/l und ebenso bei Verwendung von Hartwasser (20 °dH) bei unveränderter Konzentration von 9 g/l wiesen die mit den erfindungsgemäßen Mitteln gewaschenen Proben ein verbessertes Waschergebnis und nach jeweils 10 Wäschchen eine wesentlich geringere Vergrauung sowie einen um über 70 % geringeren Aschegehalt auf.

...

Patentansprüche

1. Avivierend wirkendes, granulares Waschmitteladditiv, enthaltend
 - (A) 20 bis 45 Gew.-% eines Schichtsilikates,
 - (B) 15 bis 50 Gew.-% feinkristallinen, synthetischen Zeolith (Anteil auf wasserfreie Substanz bezogen),
 - (C) 0 bis 15 Gew.-% an wasserlöslichen Salzen aus der Klasse der Sulfate, Carbonate und Phosphate des Natriums oder Kaliums (Anteil auf wasserfreie Substanz bezogen),
 - (D) 0 bis 8 Gew.-% des Natriumsalzes einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure,
 - (E) 0 bis 2 Gew.-% an Celluloseethern,
 - (F) 0 bis 20 Gew.-% an nichtionischen Tensiden aus der Klasse der Polyglykolether,Rest Wasser mit der Maßgabe, daß die Summe der Bestandteile (D) und (E) 1 bis 8 Gew.-% beträgt.
2. Mittel nach Anspruch 1, worin der Bestandteil (A) aus Montmorillonit, Hectorit oder Saponit besteht und in Anteilen von 25 bis 45 Gew.-% vorliegt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend 20 bis 45 Gew.-% des Bestandteils (B).
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin der Bestandteil (C) aus Natriumsulfat besteht und in Anteilen bis maximal 14 Gew.-% vorliegt.

...

- 17 -

5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin der Bestandteil (D) aus dem Natriumsalz der homopolymeren Acrylsäure und/oder deren Copolymeren mit Maleinsäure besteht und in Anteilen von mindestens 1,5 Gew.-% vorliegt.
6. Mittel nach Anspruch 1 und 5, worin der Anteil der Bestandteile (D) und (E) 1,5 bis 7 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung der Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man einen 45 bis 60 Gew.-% Wasser enthaltenden Ansatz der Bestandteile mittels strömender Gase, die eine Eingangstemperatur von 150 bis 280 °C und eine Austrittstemperatur von 60 bis 130 °C aufweisen, sprühtrocknet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man einen wäßrigen Ansatz sprühtrocknet, der die Bestandteile (B) bis (F) und fakultativ einen Teil des Bestandteils (A) enthält und den Bestandteil (A), soweit es nicht bereits im wäßrigen Ansatz enthalten ist, mittels Luft in den Bereich des Sprühkegels einbläst.
9. Verwendung eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Adsorptionsmittel für flüssige bzw. pastöse Waschmittelbestandteile, insbesondere nichtionische Tenside.
10. Verwendung eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 und 9 als Mischungsbestandteil in granularen Waschmitteln.

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP90/02213

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.5

C11D 3/12, C11D 11/02

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.5	C11D

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	FR, A, 2500475 (COLGATE-PALMOLIVE) 27 August 1982; see claims 1-27, examples ---	1-6, 9, 10
Y	FR, A, 2500474 (COLGATE-PALMOLIVE) 27 August 1982; see page 47, lines 11 - 19 claims 1-5; see page 29, line 25- page 30, line 29; examples ---	1-6, 9, 10
Y	GB, A, 2172311 (COLGATE-PALMOLIVE) 17 September 1986 see claims 1-36; examples ---	1-6, 9, 10
A	EP, A, 137669 (PROCTER & GAMBLE) 17 April 1985; see page 20, line 1- page 21, line 4; claim 1 ---	1
P, X	EP, A, 364881 (HENKEL) 25 April 1990 see page 3, line 40- page 4, line 9; claims 1,5; example 2 ---	1, 3-6, 9, 10
P, X	EP, A, 362665 (HENKEL) 11 April 1990 see claims 1-6; example -----	1, 4 6-8, 10

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

7 May 1991 (07.05.91)

Date of Mailing of this International Search Report

30 May 1991 (30.05.91)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9002213

SA 42778

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 07/05/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2500475	27-08-82	AT-B- 388172 AT-B- 388173 AU-B- 549122 AU-A- 8028282 AU-B- 549000 AU-A- 8028382 BE-A- 892282 BE-A- 892283 CA-A- 1188953 CA-A- 1174935 CH-A- 648590 CH-A- 652416 DE-A,C 3206265 DE-A,C 3206379 FR-A,B 2500474 GB-A,B 2095274 GB-A,B 2097419 JP-A- 57159898 JP-A- 57173000 NL-A- 8200804 NL-A- 8200805 SE-B- 452629 SE-A- 8201147 SE-B- 452773 SE-A- 8201170 SE-A- 8703474	10-05-89 10-05-89 16-01-86 02-09-82 09-01-86 02-09-82 25-08-82 25-08-82 18-06-85 25-09-84 29-03-85 15-11-85 04-11-82 02-12-82 27-08-82 29-09-82 03-11-82 02-10-82 25-10-82 16-09-82 16-09-82 07-12-87 27-08-82 14-12-87 27-08-82 08-09-87
FR-A-2500474	27-08-82	AT-B- 388172 AT-B- 388173 AU-B- 549122 AU-A- 8028282 AU-B- 549000 AU-A- 8028382 BE-A- 892282 BE-A- 892283 CA-A- 1188953 CA-A- 1174935 CH-A- 648590 CH-A- 652416 DE-A,C 3206265	10-05-89 10-05-89 16-01-86 02-09-82 09-01-86 02-09-82 25-08-82 25-08-82 18-06-85 25-09-84 29-03-85 15-11-85 04-11-82

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9002213
SA 42778

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 07/05/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-2500474		DE-A, C FR-A, B GB-A, B GB-A, B JP-A- JP-A- NL-A- NL-A- SE-B- SE-A- SE-B- SE-A- SE-A-	3206379 2500475 2095274 2097419 57159898 57173000 8200804 8200805 452629 8201147 452773 8201170 8703474	02-12-82 27-08-82 29-09-82 03-11-82 02-10-82 25-10-82 16-09-82 16-09-82 07-12-87 27-08-82 14-12-87 27-08-82 08-09-87
GB-A-2172311	17-09-86	US-A- AU-B- AU-A- BE-A- CA-A- CH-A- DE-A- FR-A- GB-A, B JP-A- LU-A- NL-A- SE-A-	4609473 592549 5429986 904416 1256656 668429 3607833 2578855 2208665 61213298 86356 8600664 8601116	02-09-86 18-01-90 18-09-86 15-09-86 04-07-89 30-12-88 18-09-86 19-09-86 12-04-89 22-09-86 06-10-86 01-10-86 15-09-86
EP-A-137669	17-04-85	CA-A- DE-A- JP-A-	1230797 3472571 60106895	29-12-87 11-08-88 12-06-85
EP-A-364881	25-04-90	DE-A- WO-A-	3835918 9004629	26-04-90 03-05-90
EP-A-362665	11-04-90	DE-A- WO-A-	3833648 9004015	05-04-90 19-04-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 90/02213

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGS-EGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen die anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C11D3/12 ; C11D11/02

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C11D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	FR,A,2500475 (COLGATE-PALMOLIVE) 27 August 1982 siehe Ansprüche 1-27; Beispiele ---	1-6, 9, 10
Y	FR,A,2500474 (COLGATE-PALMOLIVE) 27 August 1982 siehe Seite 47, Zeilen 11 - 19; Ansprüche 1-5 siehe Seite 29, Zeile 25 - Seite 30, Zeile 29; Beispiele ---	1-6, 9, 10 --
Y	GB,A,2172311 (COLGATE-PALMOLIVE) 17 September 1986 siehe Ansprüche 1-36; Beispiele ---	1-6, 9, 10
A	EP,A,137669 (PROCTER & GAMBLE) 17 April 1985 siehe Seite 20, Zeile 1 - Seite 21, Zeile 4; Anspruch 1 ---	1
P, X	EP,A,364881 (HENKEL) 25 April 1990 siehe Seite 3, Zeile 40 - Seite 4, Zeile 9; Ansprüche 1, 5; Beispiel 2	1, 3-6, 9, 10

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"T" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"I" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"E" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
07. MAI 1991	30. 05. 91

Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevoilimächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT	PFANNENSTEIN H.

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der einzelnen Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP, A, 362665 (HENKEL) 11 April 1990 siehe Ansprüche 1-6; Beispiel ---	1, 4, 6-8, 10

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 4002213
SA 42778

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07/05/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR-A-2500475	27-08-82	AT-B-	388172	10-05-89
		AT-B-	388173	10-05-89
		AU-B-	549122	16-01-86
		AU-A-	8028282	02-09-82
		AU-B-	549000	09-01-86
		AU-A-	8028382	02-09-82
		BE-A-	892282	25-08-82
		BE-A-	892283	25-08-82
		CA-A-	1188953	18-06-85
		CA-A-	1174935	25-09-84
		CH-A-	648590	29-03-85
		CH-A-	652416	15-11-85
		DE-A, C	3206265	04-11-82
		DE-A, C	3206379	02-12-82
		FR-A, B	2500474	27-08-82
		GB-A, B	2095274	29-09-82
		GB-A, B	2097419	03-11-82
		JP-A-	57159898	02-10-82
		JP-A-	57173000	25-10-82
		NL-A-	8200804	16-09-82
		NL-A-	8200805	16-09-82
		SE-B-	452629	07-12-87
		SE-A-	8201147	27-08-82
		SE-B-	452773	14-12-87
		SE-A-	8201170	27-08-82
		SE-A-	8703474	08-09-87
<hr/>				
FR-A-2500474	27-08-82	AT-B-	388172	10-05-89
		AT-B-	388173	10-05-89
		AU-B-	549122	16-01-86
		AU-A-	8028282	02-09-82
		AU-B-	549000	09-01-86
		AU-A-	8028382	02-09-82
		BE-A-	892282	25-08-82
		BE-A-	892283	25-08-82
		CA-A-	1188953	18-06-85
		CA-A-	1174935	25-09-84
		CH-A-	648590	29-03-85
		CH-A-	652416	15-11-85
		DE-A, C	3206265	04-11-82

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHERBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDENR.

EP 9002213
SA 42778

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07/05/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2500474		DE-A, C 3206379 FR-A, B 2500475 GB-A, B 2095274 GB-A, B 2097419 JP-A- 57159898 JP-A- 57173000 NL-A- 8200804 NL-A- 8200805 SE-B- 452629 SE-A- 8201147 SE-B- 452773 SE-A- 8201170 SE-A- 8703474	02-12-82 27-08-82 29-09-82 03-11-82 02-10-82 25-10-82 16-09-82 16-09-82 07-12-87 27-08-82 14-12-87 27-08-82 08-09-87
GB-A-2172311	17-09-86	US-A- 4609473 AU-B- 592549 AU-A- 5429986 BE-A- 904416 CA-A- 1256656 CH-A- 668429 DE-A- 3607833 FR-A- 2578855 GB-A, B 2208665 JP-A- 61213298 LU-A- 86356 NL-A- 8600664 SE-A- 8601116	02-09-86 18-01-90 18-09-86 15-09-86 04-07-89 30-12-88 18-09-86 19-09-86 12-04-89 22-09-86 06-10-86 01-10-86 15-09-86
EP-A-137669	17-04-85	CA-A- 1230797 DE-A- 3472571 JP-A- 60106895	29-12-87 11-08-88 12-06-85
EP-A-364881	25-04-90	DE-A- 3835918 WO-A- 9004629	26-04-90 03-05-90
EP-A-362665	11-04-90	DE-A- 3833648 WO-A- 9004015	05-04-90 19-04-90